

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-017046

(43)Date of publication of application : 17.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

C01G 51/00

H01M 4/52

H01M 10/30

(21)Application number : 2001-197909

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 29.06.2001

(72)Inventor : HATSUSHIRO KAORI
KODAMA MITSUHIRO
FURUKAWA KENGO
KUROKUZUHARA MINORU
WATADA MASAHARU
OSHITANI MASAHIKO

(54) NICKEL ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY, NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY, AND ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve high rate discharge characteristics of an alkaline storage battery and charge efficiency thereof in the high temperature condition, and to achieve high capacity, miniaturizing the alkaline storage battery.

SOLUTION: The nickel electrode active material for an alkaline storage battery contains nickel hydroxide, a cobalt compound having bivalent or more number of oxidization of cobalt, at least one element selected among an element group formed of ytterbium, erbium, ruthenium and thulium, and a rare earth group element compound having a diffraction peak at points satisfying each formula $d=0.885\pm0.008$ nm, $d=0.838\pm0.01$ nm, and $d=0.759\pm0.007$ nm in an X-ray diffraction diagram by Ka beam of cobalt.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A nickel electrode active material for alkaline batteries characterized by comprising the following.

Nickel hydroxide.

A cobalt compound with the bigger oxidation number of cobalt than divalent, and an ytterbium, At least one element chosen from an element group which consists of erbium, lutetium, and a thulium is included, A rare earth element compound which has a diffraction peak in an X diffraction figure by K alpha rays of cobalt in $d = 0.885 \times 0.008$ nm, $d = 0.838 \times 0.01$ nm, and $d = 0.759 \times 0.007$ nm.

[Claim 2] The nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 1 whose oxidation numbers of said nickel hydroxide are 2.04-2.40.

[Claim 3] The nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 1 or 2 in which said nickel hydroxide contains said rare earth element compound 0.5 to 8% of the weight.

[Claim 4] A nickel electrode for alkaline batteries characterized by comprising the following.

A charge collector.

Having an active material arranged at said charge collector, said active material is nickel hydroxide.

A cobalt compound with the bigger oxidation number of cobalt than divalent.

In an X diffraction figure by K alpha rays of cobalt, including at least one element chosen from an element group which consists of an ytterbium, erbium, lutetium, and a thulium $d = 0.885 \times 0.008$ nm, A rare earth element compound which has a diffraction peak in $d = 0.838 \times 0.01$ nm and $d = 0.759 \times 0.007$ nm.

[Claim 5] Nickel hydroxide and a cobalt compound with the bigger oxidation number of cobalt than divalent, In an X diffraction figure by K alpha rays of cobalt, including at least one element chosen from an element group which consists of an ytterbium, erbium, lutetium, and a thulium $d = 0.885 \times 0.008$ nm, An alkaline battery provided with an alkali electrolyte arranged between an anode which has an active material which contains in $d = 0.838 \times 0.01$ nm and $d = 0.759 \times 0.007$ nm a rare earth element compound which has a diffraction peak, a negative electrode, and said anode and said negative electrode.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nickel electrode active material for a nickel electrode active material, a nickel electrode and a storage battery, especially alkaline batteries, the nickel electrode for alkaline batteries, and an alkaline battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a power supply for charges and discharges used for the device which needs the high current of a power tool, a hybrid electric vehicle (HEV), etc., alkaline batteries, such as a nickel hydrogen storage battery, a Ni-Cd battery, and a zinc nickel oxide battery, are used, and the demand has grown rapidly.

[0003] The nickel electrode is used for the anode of such an alkaline battery. Although the sintering type electrode which deposited nickel hydroxide has so far been used for the polar plate which sintered powder, such as nickel, mainly as a nickel electrode, The above high currents with the demand rapid growth under the purpose of use to need these days, Compared with a sintering type electrode, it is easy to raise capacity and many non-sintering electrodes which applied or filled up electrodes, such as a pierced steel plank and a foaming board, with the slurry which moreover mixed and prepared additive agents, such as a thickener, from manufacture being easy to high-density spherical nickel hydroxide powder (active material) come to use.

[0004] However, greatly [the distance of an electrode and an active material], since a non-sintering electrode has insufficient contact of active materials, its conductivity is small and a high rate discharging characteristic is inferior in it compared with a sintering type electrode. For this reason, what added cobalt or a cobalt compound to nickel hydroxide is variously proposed as an active material for non-sintering electrodes (for example, JP,S62-256366,A). In an alkali electrolyte in the non-sintering electrode using such an active material, cobalt ion is eluted in an alkali electrolyte from cobalt or a cobalt compound, and this cobalt ion deposits as cobalt hydroxide. And it oxidizes at the time of initial charging, and becomes oxy cobalt hydroxide, this forms the precise network which improves the conductivity between nickel hydroxide powder particles, and this cobalt hydroxide improves the conductivity of an electrode. As a result, the high rate discharging characteristic of this non-sintering electrode will increase in a sintering type electrode grade.

[0005] By the way, since the reaction which oxy cobalt hydroxide generates from cobalt or a cobalt compound is an irreversible reaction when the above non-sintering electrodes are used for a nickel hydrogen storage battery, Initial charging quantity of electricity which this reaction took will be stored in the negative-electrode side as potential discharge quantity of electricity (discharge reserve). When it overcharges, oxygen gas generates such a nickel hydrogen storage battery in the anode side. This oxygen gas may cause the internal pressure rise of a nickel hydrogen storage battery, may start liquid leakage, and may shorten a battery life. So, in the nickel hydrogen storage battery, the capacity (charge reserve) which does not participate in actual charge and discharge and which can be charged was provided in the negative-electrode side, and the oxygen gas emitted in the anode side was absorbed or consumed by charge reserve of the negative electrode, it changed into water, and the rise of internal pressure is controlled. As for the nickel hydrogen storage battery, from such a situation, the capacity of the negative electrode is greatly set up compared with the capacity of an anode.

It is set up so that charge-and-discharge capacity may be regulated by the capacity of an anode. Therefore, since it is necessary to raise the capacity of an anode and in order to raise the capacity

of a nickel hydrogen storage battery, and it is necessary to also raise the capacity of a negative electrode in consideration of the charge reserve and discharge reserve accompanying it, a cell will be enlarged. If it puts in another way, a nickel hydrogen storage battery is difficult to attain high capacity-ization, attaining a miniaturization.

[0006]Although battery temperature increases at the time of charge and discharge, the alkaline battery provided with the non-sintering electrode cannot but shift to the following charge-and-discharge process in the state with still insufficient cooling in many cases, when charge and discharge are especially repeated by a high current. That is, as for this alkaline battery, the frequency in use in hot environments will increase. However, since the difference of the oxidation potential of nickel hydroxide and the oxygen evolution potential of a charging end term becomes small when an alkaline battery is charged under hot environments, oxidation reaction and an oxygen evolution reaction compete and charging efficiency falls. Like a hybrid electric vehicle, in the case of the device using the cell group which combined the alkaline battery, it becomes difficult to fix the temperature of each alkaline battery, and charging efficiency falls especially easily. In order to improve this point, it adds to above-mentioned cobalt or cobalt compound to the active material for non-sintering electrodes, . Adding further the compound of the element which has the effect of shifting the oxygen evolution potential of the charging end term of the anode under an elevated temperature to ** is proposed. (For example, refer to JP,H5-28992,A, JP,H6-150925,A, JP,H8-195198,A, and JP,H9-92279,A).

[0007]however, bars a deposit of above-mentioned cobalt hydroxide in an alkali electrolyte, and some elements which have the effect of shifting the oxygen evolution potential of an anode to ** bar formation of the conductive network by oxy cobalt hydroxide as a result For this reason, although the charging efficiency [electrode / containing such an element] under an elevated temperature increases, a high rate discharging characteristic will fall extremely. In order to solve this, increase the quantity of cobalt or the cobalt compound contained in an active material, and it is also considered that the conductive network between nickel hydroxide is easy to be formed, but. Since discharge reserve will increase when it is made such, it becomes difficulty more to attain high capacity-ization, attaining the miniaturization of an alkaline battery.

[0008]The purpose of this invention is to attain high capacity-ization, raising simultaneously a high rate discharging characteristic and the charging efficiency under an elevated temperature, and attaining a miniaturization further about an alkaline battery.

[0009]

[Means for Solving the Problem]A nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention, Nickel hydroxide and a cobalt compound with the bigger oxidation number of cobalt than divalent, In an X diffraction figure by K alpha rays of cobalt, including at least one element chosen from an element group which consists of an ytterbium, erbium, lutetium, and a thulium $d = 0.885 \pm 0.008$ nm, A rare earth element compound which has a diffraction peak is included in $d = 0.838 \pm 0.01$ nm and $d = 0.759 \pm 0.007$ nm.

[0010]Here, the oxidation numbers of nickel hydroxide are 2.04-2.40, for example. this nickel electrode active material for alkaline batteries -- a rare earth element compound -- 0.5- of nickel hydroxide -- it contains 8% of the weight.

[0011]A nickel electrode for alkaline batteries of this invention is provided with the following. Charge collector.

An active material arranged at a charge collector.

A cobalt compound whose nickel hydroxide and oxidation number of an active material are bigger than divalent, In an X diffraction figure by K alpha rays of cobalt, including at least one

element chosen from an element group which consists of an ytterbium, erbium, lutetium, and a thulium $d = 0.885 \pm 0.008$ nm, A rare earth element compound which has a diffraction peak is included in $d = 0.838 \pm 0.01$ nm and $d = 0.759 \pm 0.007$ nm.

[0012]An alkaline battery of this invention is provided with an alkali electrolyte arranged between an anode, a negative electrode and an anode, and a negative electrode, and an anode, Nickel hydroxide, a cobalt compound with the bigger oxidation number than divalent, and an ytterbium, In an X diffraction figure by K alpha rays of cobalt, including at least one element chosen from an element group which consists of erbium, lutetium, and a thulium $d = 0.885 \pm 0.008$ nm, It has an active material which contains in $d = 0.838 \pm 0.01$ nm and $d = 0.759 \pm 0.007$ nm a rare earth element compound which has a diffraction peak.

[0013]

[Embodiment of the Invention]The nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention contains nickel hydroxide, the cobalt compound, and the rare earth element compound. The nickel hydroxide used by this invention is not limited especially if used as an active material for nickel electrodes of an alkaline battery, but is a particle-like thing and is usually spherical high-density nickel hydroxide, for example. In order that this nickel hydroxide may control generation of gamma type nickel oxyhydroxide used as the cause of reducing the charge-and-discharge cycle life of an alkaline battery, 2B group elements, such as 2A group elements, such as magnesium and calcium, zinc, and cadmium, and at least one element in cobalt may be contained in the state of dissolution. That is, as for this nickel hydroxide, some nickel elements may be replaced by 2A group element, 2B group element, and at least one element in cobalt.

[0014]As for this nickel hydroxide, it is preferred that some nickel which is that composing element has oxidized. Such nickel hydroxide can be prepared, for example, if nickel hydroxide is oxidized suitably. In this case, it is preferred to be set up so that the oxidation number of nickel hydroxide may be set to 2.04-2.40. When this oxidation number is less than 2.04, in the negative electrode of the alkaline battery which used the nickel electrode active material of this invention, discharge reserve may become is hard to be reduced, and it may become difficult to secure charge reserve sufficient as a result. As a result, at the time of overcharge of the alkaline battery concerned, it may become difficult to absorb the oxygen gas emitted in the nickel electrode side in a charge reserve portion, and it may become difficult to control the internal pressure rise of an alkaline battery. On the contrary, when the oxidation number exceeds 2.40, in the same alkaline battery, cell capacity may become negative-electrode regulation, service capacity may fall, and, as a result, the cycle life of an alkaline battery may be spoiled.

[0015]The above-mentioned oxidation number is the value measured by the ferrous sulfate method. Specifically, the amount of active oxygen contained in nickel hydroxide is calculated first. Here, weighing of 0.1 g of powder (sample powder) and the ferrous ammonium sulfate 1 g of nickel hydroxide is carried out, and this is added to the acetic acid solution of the 20 volume % concentration set as 5 **. And after stirring for about 3 to 10 hours and making it dissolve thoroughly, this solution is titrated using the potassium permanganate solution of the 1 - /decnormal (0.02 mol/l), and the amount of active oxygen is computed from the following formula (i).

[0016]

[Equation 1]

活性酸素量(mg / 100mg 試料)

$$= 8 \times \left(\frac{X F e}{392.14} - \frac{0.1 \times f \times V}{1000} \right) \times \left(\frac{100}{X s p} \right)$$

... (i)

[0017]As for the amount of weighing of ferrous ammonium sulfate (g), and V, the factor of a potassium permanganate solution and Xsp of the titration value (ml) of a potassium permanganate solution and f are [formula (i) Naka and XFe] the amounts of weighing of sample powder (g).

[0018]Next, the quantitative analysis of the nickel amount (% of the weight) contained in sample powder is carried out by methods, such as ICP emission spectrometry and an original atomic absorption method, and the oxidation number of nickel in nickel hydroxide is computed from the following formula (ii).

[0019]

[Equation 2]

$$\text{酸化数} = \left\{ 1 + \frac{(\text{活性酸素量} / 16000)}{(\text{ニッケル量} / 58690)} \right\} \times 2$$

... (i i)

[0020]The cobalt compound used by this invention has the oxidation number of the cobalt which constitutes it bigger than divalent, for example, is oxy cobalt hydroxide. In cobalt or the alkali solution used as an electrolysis solution of an alkaline battery, such a cobalt compound The cobalt compound which can be eluted in cobalt ion, For example, if alpha type cobalt hydroxide, beta type cobalt hydroxide, or 1 cobalt oxide (henceforth a cobalt compound precursor for convenience) is oxidized, it can prepare.

[0021]Oxidation treatment here prepares an alkaline aqueous solution first, and usually throws in a cobalt compound precursor in this alkaline aqueous solution. Although an available alkaline aqueous solution in particular is not limited, it is preferred here that temperature is set as not less than 60 °C from a viewpoint [at least one of a potassium hydrate and sodium hydroxide is usually included, and] of promoting oxidation treatment.

[0022]Next, an oxidizer is added in an above-mentioned alkaline aqueous solution, and a cobalt compound precursor contained in the solution concerned is oxidized. Thereby, a cobalt compound precursor is converted into a cobalt compound (for example, oxy cobalt hydroxide) with the bigger oxidation number of cobalt than divalent.

[0023]Although an oxidizer in particular used here is not limited and are various kinds of publicly known things, Oxidizing power in that it is large and a cobalt compound precursor can be oxidized efficiently, Potassium peroxodisulfate ($K_2S_2O_8$), peroxydisulfuric-acid NATORIMU ($Na_2S_2O_8$), It is preferred to use at least one chosen from a group which consists of ammonium peroxodisulfate ($(NH_4)_2S_2O_8$) and sodium hypochlorite ($NaClO$).

[0024]Since an addition of an oxidizer changes with the kinds of oxidizer, it cannot generally be specified, but it is preferred to set a cobalt compound precursor as sufficient quantity for converting into a necessary cobalt compound.

[0025]In a nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention, an above-

mentioned cobalt compound may be contained, where the surface of an above-mentioned nickel hydroxide particle is covered. Nickel hydroxide with which such a cobalt compound was covered, For example, a group of a nickel hydroxide particle by which a cobalt compound precursor was covered by publicly known method (for example, refer to JP,S62-234867,A). It can manufacture, if it manufactures (it is hereafter called cobalt covering nickel hydroxide for convenience) and this cobalt covering nickel hydroxide is oxidized.

[0026]Here, as well as oxidation treatment of an above-mentioned cobalt compound precursor, oxidation treatment of cobalt covering nickel hydroxide can usually be carried out, if cobalt covering nickel hydroxide is processed using an oxidizer in an alkaline aqueous solution. That is, first, an alkaline aqueous solution is prepared and cobalt covering nickel hydroxide is thrown in in this alkaline aqueous solution. Although an available alkaline aqueous solution in particular is not limited, it usually contains at least one of a potassium hydrate and sodium hydroxide here. Especially when sodium hydroxide solution is used, in an oxidation treatment process, it can control that nickel hydroxide by the side of a core layer of cobalt covering nickel hydroxide changes into gamma-NiOOH. As for an alkaline aqueous solution, it is preferred that temperature is set as not less than 60 °C from a viewpoint of promoting oxidation treatment.

[0027]Next, an oxidizer is added in an above-mentioned alkaline aqueous solution, and cobalt covering nickel hydroxide contained in the solution concerned is oxidized. A cobalt compound precursor (surface layer) which covers nickel hydroxide of a core layer in the above-mentioned cobalt covering nickel hydroxide oxidizes by this, and this cobalt compound precursor is converted into a cobalt compound (for example, oxy cobalt hydroxide) with the bigger oxidation number of cobalt than divalent.

[0028]An oxidizer used here is the same as that of an above-mentioned thing. Since an addition of an oxidizer changes with the kinds of oxidizer, cannot generally specify it, but. It is preferred to set it as a range which it is converted into a necessary cobalt compound, a surface layer, i.e., a cobalt compound precursor, of cobalt covering nickel hydroxide, and moreover stops at the range of above-mentioned [the oxidation number of nickel hydroxide by the side of a core layer].

[0029]A rare earth element compound used by this invention An ytterbium, erbium, At least one element chosen from an element group which consists of lutetium and a thulium is included, In an X diffraction figure by K alpha rays of cobalt, it has a diffraction peak in $d = 0.885 \pm 0.008$ nm, $d = 0.838 \pm 0.01$ nm, and $d = 0.759 \pm 0.007$ nm, and is usually the powder of such a compound. As an example, an X diffraction figure of a rare earth element compound containing an ytterbium is shown in drawing 1. This rare earth element compound is presumed to be a compound containing crystal water shown by $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, or LnOOH and $2\text{H}_2\text{O}$ (Ln shows a rare earth element among a chemical formula).

[0030]Oxidation treatment of a compound (raw material compound) containing at least one element chosen from an element group which consists of an ytterbium, erbium, lutetium, and a thulium, for example will obtain such a rare earth element compound.

[0031]A raw material compound used here is an oxide and hydroxide which usually contain at least one element chosen from the above-mentioned element group. That is, a raw material compound is usually an oxide of one element chosen from the above-mentioned element group, hydroxide, or two multiple oxides and compound hydroxide or more of an element that were chosen from the above-mentioned element group. As for such a raw material compound, two or more sorts of things may be suitably used together.

[0032]Oxidation treatment of an above-mentioned raw material compound will obtain the target rare earth element compound. Here, when a raw material compound is an above-mentioned

oxide or hydroxide, oxidation treatment can usually be attained, if a raw material compound is immersed into alkali-metal-hydroxide solution, for example, solution of sodium hydroxide or a potassium hydrate, and is neglected. As for concentration of alkali-metal-hydroxide solution, it is usually preferred to set up to 25 % of the weight - 40% of the weight. In this oxidation treatment, alkali-metal-hydroxide solution may be suitably heated, in order to promote oxidation treatment. For example, if an above-mentioned oxide and hydroxide are immersed and neglected in the 6.8-N potassium hydroxide solution heated by 60 **, the target rare earth element compound will usually be obtained from several hours in several days.

[0033]In the above oxidation treatment methods, into solution of alkali metal hydroxide, an oxidizer like sodium hypochlorite (NaClO) may be added, for example, or air (oxygen) may also be blown. In this case, oxidation treatment of a raw material compound is promoted and an oxidation treatment compound made into the purpose can be prepared more promptly.

[0034]Incidentally, when the above oxidation treatments are performed about oxides and hydroxide of a rare earth element other than an ytterbium, erbium, lutetium, and a thulium, hydroxide which has a hexagonal ($P6_3/m$) crystal structure equivalent to $\text{Ln}(\text{OH})_3$ is obtained, but. This hydroxide does not show the above diffraction peaks.

[0035]As for an above-mentioned rare earth element compound, two or more sorts of things may be suitably used together.

[0036]A nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention, It may change to an above-mentioned rare earth element compound, or at least one of a strontium compound, a bismuth compound, and yttrium compounds (henceforth an add-in-material compound for convenience) may be included with an above-mentioned rare earth element compound.

[0037]2 theta of an according [a strontium compound used here] to K alpha rays of cobalt X diffraction figure = in the range of 5-85 degrees, it has a diffraction peak of the 1st intensity, and a diffraction peak of the 2nd intensity, respectively in $d = 0.354^{**}0.002$ nm and $d = 0.248^{**}0.001$ nm. For example, as shown in drawing 2, this strontium compound, In an X diffraction figure of strontium hydroxide, a $d = 0.585$ nm (2 theta = 17.6 degrees) characteristic diffraction peak disappears, It has a diffraction peak of the 1st intensity, and a diffraction peak of the 2nd intensity, respectively in $d = 0.354$ nm (2 theta = 29.3 degrees) and $d = 0.248$ nm (2 theta = 42.3 degrees).

[0038]2 theta of an according [a bismuth compound used here] to K alpha rays of cobalt X diffraction figure = In the range of 5-85 degrees, To $d = 0.326^{**}0.002$ nm, $d = 0.269^{**}0.001$ nm, and $d = 0.256^{**}0.001$ nm, respectively A diffraction peak of the 1st intensity, It has a diffraction peak of the 2nd intensity, and a diffraction peak of the 3rd intensity, and a diffraction peak with an intensity [2nd] of $d = 0.269^{**}0.001$ nm is a thing of intensity of 1/2 or more of a diffraction peak of the 1st intensity that is $d = 0.326^{**}0.002$ nm. For example, as shown in drawing 3, this bismuth compound, In an X diffraction figure of bismuth oxide, a $d = 0.295$ nm (2 theta = 35.3 degrees) characteristic diffraction peak disappears, To $d = 0.326$ nm (2 theta = 31.9 degrees), $d = 0.269$ nm (2 theta = 38.8 degrees), and $d = 0.256$ nm (2 theta = 40.9 degrees), respectively A diffraction peak of the 1st intensity, It has a diffraction peak of the 2nd intensity, and a diffraction peak of the 3rd intensity, and a diffraction peak with an intensity [2nd] of $d = 0.269$ nm is the intensity of 1/2 or more of a diffraction peak of the 1st intensity that is $d = 0.326$ nm.

[0039]An yttrium compound used here, 2 theta of an X diffraction figure by K alpha rays of cobalt = in the range of 5-85 degrees, it has a diffraction peak in $d = 0.544^{**}0.006$ nm and $d = 0.313^{**}0.002$ nm, and a $d = 0.544^{**}0.006$ -nm diffraction peak is a thing of a strongest peak in the range concerned. For example, as shown in drawing 4, this yttrium compound, It has a

diffraction peak in $d=0.544$ nm ($2\theta=18.9$ degrees) which is not seen in an X diffraction figure of yttrium oxide or hydroxylation yttrium, and $d=0.313$ nm ($2\theta=33.2$ degrees), 2θ = in the range of 5-85 degrees, a $d=0.544$ -nm diffraction peak is a strongest peak.

[0040]An above-mentioned add-in-material compound can be prepared like a case of an above-mentioned rare earth element compound. That is, these compounds can be prepared if a raw material compound (for example, an oxide and hydroxide) containing strontium, bismuth, or yttrium is oxidized by above methods.

[0041]A nickel electrode active material of this invention can be prepared if above-mentioned nickel hydroxide, a cobalt compound, and a rare earth compound are mixed. Here, as for content of a cobalt compound, it is usually preferred to be set to 2 to 10% of the weight of nickel hydroxide, and it is more preferred to be set up to 3 to 7% of the weight. When this content is less than 2 % of the weight, a necessary conductive network may become is hard to be formed to nickel hydroxide, and the discharge characteristic of an alkaline battery, especially a high rate discharging characteristic may fall. On the contrary, it becomes difficult to raise that capacity, maintaining a miniaturization of an alkaline battery, since the amount of nickel hydroxide in an active material decreases relatively when this content exceeds 10 % of the weight.

[0042]As for content of a rare earth element compound, it is usually preferred to set to 0.5 to 8% of the weight of nickel hydroxide, and it is more preferred to set up to 2 to 8% of the weight. When this content is less than 0.5 % of the weight, an effect of shifting oxygen evolution potential of a nickel electrode in the **** direction may be scarce, and it may become difficult to raise charging efficiency of an alkaline battery under hot environments. On the contrary, it becomes difficult to raise that capacity, maintaining a miniaturization of an alkaline battery, since an effect proportional to it cannot be attained but the amount of nickel hydroxide in being not only uneconomical but a nickel electrode active material decreases relatively, when this content exceeds 8 % of the weight.

[0043]In an active material of this invention, as for the content in an active material of this invention, when changing to an above-mentioned rare earth element compound and using an above-mentioned add-in-material compound, it is preferred to set up like a case of a rare earth element compound. In an active material of this invention, as for content of an add-in-material compound, when using an above-mentioned add-in-material compound with an above-mentioned rare earth element compound, it is preferred to set up so that the total quantity with a rare earth element compound may become the range of above-mentioned content about a rare earth element compound.

[0044]A nickel electrode for alkaline batteries of this invention is provided with the following. Charge collector.

It is arranged at this charge collector and is a nickel electrode active material of **** this invention.

Especially if a charge collector used for this nickel electrode is available in a nickel electrode for alkaline batteries, it is not limited, but they are a pierced steel plank, a foaming board, etc., for example.

[0045]When manufacturing this nickel electrode, an above-mentioned active material concerning this invention is prepared first. And binders, such as carboxymethyl cellulose, are added to this active material, a slurry or a paste is prepared, and it arranges by being applied or filled up with this slurry or paste to a charge collector.

[0046]An alkaline battery of this invention is mainly provided with a separator arranged between a battery case, and the above nickel electrodes accommodated in the battery case concerned, i.e.,

an anode, a negative electrode and an anode and a negative electrode, and an electrolysis solution poured in into a battery case.

[0047]A negative electrode used here is not limited especially if used in an alkaline battery which uses a nickel electrode as an anode, and it is usually a hydrogen storing metal alloy electrode, a cadmium electrode, or a zinc electrode. An alloy incidentally shown with the presentation of $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{aluminum}_{0.3}$ which has CaCu_5 mold structure as a hydrogen storing metal alloy when using a hydrogen storing metal alloy electrode as a negative electrode, A multi element system alloy, a TiNi system alloy, a TiFe system alloy, etc. which replaced some nickel of a MmNi_5 alloy by at least one of aluminum, manganese, cobalt, titanium, copper, and zinc can be used. Mm means a mixture (usually mixture of a lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium) of a rare earth element.

[0048]A separator is for preventing a short circuit of an anode and a negative electrode, and holding an electrolysis solution, Especially if available in an alkaline battery, it is not limited, but it is the nonwoven fabric formed using polyolefin resin textiles, such as polypropylene resin textiles, or polyamide resin textiles, for example. The graft polymerization of sulfonation treatment, the acrylic acid, etc. is carried out to polyolefin resin textiles and polyamide resin textiles for forming such a nonwoven fabric if needed, and hydrophilic nature may be given to them.

[0049]An electrolysis solution is not limited especially if similarly used in an alkaline battery, and they are alkali-metal-hydroxide solution, such as a potassium hydroxide solution, sodium hydroxide solution, or lithium hydroxide solution, for example. Two or more sorts of things are mixed, and alkali-metal-hydroxide solution may be used.

[0050]Since a nickel electrode of this invention, i.e., a nickel electrode active material of this invention, is used for a nickel electrode used for an anode of an alkaline battery of this invention, it can reduce discharge reserve formed in a negative electrode in an initial charging process. That is, a cobalt compound contained in a nickel electrode active material used here, It is not what is converted into a conductive cobalt compound which can give a conductive network to a nickel electrode active material in an initial charging process, It is a cobalt compound with the bigger oxidation number of cobalt than divalent, and since it had conductivity and it has given a conductive network from before an initial charging process from the initial charging process forward to a nickel electrode active material, in an initial charging process, it is hard to form discharge reserve in a negative electrode. For this reason, since the alkaline battery of this invention using such a nickel electrode active material can raise capacity of an anode, without making capacity of a negative electrode increase, it can attain high capacity-ization, attaining a miniaturization.

[0051]In a nickel electrode active material of an anode, since a conductive network by a cobalt compound is formed from before an initial charging process as mentioned above, this alkaline battery has a good high rate discharging characteristic. Since a nickel electrode active material contains the above rare earth element compounds, it can shift oxygen evolution potential of an anode to ** at the time of charge under an elevated temperature. For this reason, when this alkaline battery is charged under hot environments, in an anode, a difference of oxidation potential of nickel hydroxide and oxygen evolution potential becomes large, and charging efficiency under an elevated temperature increases. It is also the same as when this point and a nickel electrode active material contain the above add-in-material compounds.

[0052]

[Example]Ytterbium oxide (Yb_2O_3) was supplied in the 40-% of the weight potassium hydroxide

solution set as 160 ** of examples of manufacture, and it was neglected for 72 hours. Thereby, ytterbium oxide was oxidized and the rare earth element compound was obtained. When the X diffraction by K alpha rays of cobalt was carried out about this rare earth element compound, the X diffraction figure of drawing 1 which has a diffraction peak in $d = 0.885$ nm (2 theta = 11.6 degrees), $d = 0.836$ nm (2 theta = 12.3 degrees), and $d = 0.758$ nm (2 theta = 13.6 degrees) was obtained.

[0053]It changed to the example diacid-ized ytterbium of manufacture, and was operated like the case of the example 1 of manufacture except for the point using erbium oxide (Er_2O_3), and when the X diffraction by K alpha rays of cobalt was carried out, the rare earth element compound of the example 1 of manufacture and the rare earth element compound which has three same diffraction peaks were obtained.

[0054]It changed to example of manufacture 3 ytterbium oxide, and was operated like the case of the example 1 of manufacture except for the point using thulium oxide (Tm_2O_3), and when the X diffraction by K alpha rays of cobalt was carried out, the rare earth element compound of the example 1 of manufacture and the rare earth element compound which has three same diffraction peaks were obtained.

[0055]It changed to example of manufacture 4 ytterbium oxide, and was operated like the case of the example 1 of manufacture except for the point using lutetium oxide (Lu_2O_3), and when the X diffraction by K alpha rays of cobalt was carried out, the rare earth element compound of the example 1 of manufacture and the rare earth element compound which has three same diffraction peaks were obtained.

[0056]Change to example of manufacture 5 ytterbium oxide, and 25 % of the weight of thulium oxide (Tm_2O_3), Except for the point using the mixture containing 50 % of the weight of ytterbium oxide (Yb_2O_3), and 25 % of the weight of lutetium oxide (Lu_2O_3), it is operated like the case of the example 1 of manufacture, When the X diffraction by K alpha rays of cobalt was carried out, the rare earth element compound of the example 1 of manufacture and the rare earth element compound which has three same diffraction peaks were obtained.

[0057]Change to example of manufacture 6 ytterbium oxide, and a thulium 1.0atm.%, An ytterbium is operated like the case of the example 1 of manufacture except for the point using the multiple oxide 9.0atm.% Containing 90.0atm.% and lutetium, When the X diffraction by K alpha rays of cobalt was carried out, the rare earth element compound of the example 1 of manufacture and the rare earth element compound which has three same diffraction peaks were obtained.

[0058]Ammonium sulfate and sodium hydroxide solution were added in the solution which dissolved working example 1 - 6 nickel sulfate, sulfate of zinc, and cobalt sulfate by the predetermined ratio, and it was made to generate an ammine complex. And sodium hydroxide solution was dropped further, stirring this system of reaction violently, and pH of the system of reaction was controlled in the range of 10 to 13. This obtained the group of the spherical high-density nickel hydroxide particle.

[0059]Next, the group of the obtained high-density nickel hydroxide particle was supplied in the alkaline aqueous solution which controlled pH by sodium hydroxide from 10 to 13. And the solution containing cobalt sulfate and ammonia of prescribed concentration was dropped, stirring this solution. In the meantime, sodium hydroxide solution was dropped suitably and pH of the system of reaction was held in the range of 10 to 13 for about 1 hour. The group of the high-density nickel hydroxide particle (cobalt covering nickel hydroxide) in which the surface layer which consists of cobalt hydroxide (cobalt compound precursor) was formed by this was obtained. In this high-density nickel hydroxide particle, the rate of the surface layer was 8.2% of

the weight of high-density nickel hydroxide which constitutes a core layer.

[0060]The obtained cobalt covering nickel hydroxide 50g was thrown in in 110 ** 30-% of the weight sodium hydroxide solution, and was fully stirred. Then, the superfluous oxidizer ($K_2S_2O_8$) was added in sodium hydroxide solution to the equivalent of the cobalt compound precursor which forms the surface layer of cobalt covering nickel hydroxide. And after checking that oxygen gas is emitted from the surface of cobalt covering nickel hydroxide, cobalt covering nickel hydroxide was filtered and rinsed and it dried. Thus, the cobalt compound precursor which forms the surface layer oxidized, and the cobalt covering nickel hydroxide by which oxidation treatment was carried out was converted into the cobalt compound (oxy cobalt hydroxide) with the bigger oxidation number of cobalt than divalent. The oxidation number of nickel hydroxide of a core layer was 2.05, and the average oxidation value of nickel of a core layer and cobalt of a surface layer was 2.15.

[0061]One of the rare earth element compounds obtained in the examples 1-6 of manufacture to the cobalt covering nickel hydroxide by which oxidation treatment was carried out as mentioned above was added 5% of the weight, it mixed, the solution of carboxymethyl cellulose was added further, and the paste was prepared. The nickel metal perforated plate whose surface density is $450g/m^2$ and whose porosity is about 95% was uniformly filled up with the specified quantity of this paste, after drying a paste, it pressurized, and the nickel electrode (anode) was created. The capacity of this nickel electrode was 1,600mAh.

[0062]The cobalt covering nickel hydroxide by which oxidation treatment was carried out was manufactured like the case of seven to working example 12 working example 1-6. On the other hand, 0.2% of the weight of the amount of high-density nickel hydroxide (working example 7) excluding the surface layer in the rare earth element compound obtained in the example 1 of manufacture. 0.5 % of the weight (working example 8), 2 % of the weight (working example 9), 8 % of the weight (working example 10), and 15 % of the weight (working example 11) -- and it added 20% of the weight (working example 12), and mixed, the solution of carboxymethyl cellulose was added further, and the paste was prepared. And the same nickel electrode (anode: capacity =1,600mAh) as working example 1-6 was created using this paste.

[0063]The solution of carboxymethyl cellulose was added to cobalt covering nickel hydroxide before oxidation treatment obtained in comparative example 1 working example 1-6, and the paste was prepared. And the same nickel electrode (anode: capacity =1,600mAh) as working example 1-6 was created using this paste.

[0064]The rare earth element compound obtained in the example 1 of manufacture was added 5% of the weight to cobalt covering nickel hydroxide before oxidation treatment obtained in comparative example 2 working example 1-6, it mixed to it, the solution of carboxymethyl cellulose was added further, and the paste was prepared. And the same nickel electrode (anode: capacity =1,600mAh) as working example 1-6 was created using this paste.

[0065]The cobalt covering nickel hydroxide by which oxidation treatment was carried out was manufactured like the case of comparative example 3 working example 1-6. And the solution of carboxymethyl cellulose was added to this and the paste was prepared. The same nickel electrode (anode: capacity =1,600mAh) as working example 1-6 was created using this paste.

[0066]the hydrogen storing metal alloy (Mm -- lantern 45%.) shown with the presentation of $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}aluminum_{0.3}$ which has evaluation CaCu₅ mold structure Cerium 30%, the thickener was added to the powder of praseodymium 3% and neodymium 22% of the mixture, and the paste was prepared, and this paste was applied to the pierced steel plank, and it dried. And it cut, after pressurizing this, and the hydrogen storing metal alloy electrode (negative

electrode: capacity =2,640mAh) was created.

[0067]The nickel electrode (anode) obtained by working example 1-12 and the comparative examples 1-3 and the above-mentioned hydrogen storing metal alloy electrode (negative electrode) were involved in cylindrical on both sides of the nonwoven fabric which consists of polypropylene resin textiles which carried out the graft polymerization of the acrylic acid, and the electrode group was created. And 1.9mL pouring was carried out and the electrolysis solution which accommodates this electrode group in a cylindrical case (battery case), and consists of a 6.8-N potassium hydroxide solution in a case was sealed. Thereby, capacity obtained 1,600mAh and the N/P ratio obtained the encapsulated type alkaline battery of the cylindrical AA size of 1.65. It is neglected for 2 hours, after pouring in an electrolysis solution and sealing the obtained alkaline battery.

Then, constant current charge (initial charging) was carried out by 0.1CmA for 15 hours, and constant current discharge (initial discharge) was carried out to 1.0V by 0.2CmA.

After service capacity was stabilized, each of following examinations were carried out.

[0068](Evaluation test of charging efficiency) The temperature of the alkaline battery using the anode of working example 1-6 and the comparative examples 1-3 was set as 20 **, 40 **, 50 **, and 60 **, and charge and discharge were repeated until service capacity became fixed on the same conditions as above-mentioned initial charging and initial discharge. And service capacity at the time of discharging by 0.2CmA in 20 ** was made into 100%, and it asked for the service capacity ratio (charging efficiency) in each temperature about each alkaline battery. A result is shown in Table 1.

[0069]

[Table 1]

表 1

		充電効率 (%)			
		20℃	40℃	50℃	60℃
実 施 例	1	100	100	96	80
	2	100	94	91	76
	3	100	97	94	78
	4	100	98	95	79
	5	100	98	94	78
	6	100	98	95	78
比 較 例	1	100	89	72	42
	2	100	98	95	78
	3	100	92	73	53

[0070]Table 1 shows that the alkaline battery using the anode of working example 1-6 shows high charging efficiency to an anode also in an elevated temperature compared with the alkaline battery of the comparative examples 1 and 3 which do not contain a rare earth element compound. Generating of the oxygen gas produced at a charging end term since the anode contains the rare earth element compound is controlled, and since charge acceptance nature has been improved, the alkaline battery with which the anode of working example 1-6 was used for this is considered.

[0071] About the alkaline battery using the anode of working example 1, working example 7-12, and the comparative example 3, battery temperature is set as 50 °C and the result of having searched for charging efficiency by the same method as **** is shown in drawing 5. Drawing 5 shows that charging efficiency of the alkaline battery using the anode of working example 1 and working example 7-12 is improving compared with the alkaline battery of the comparative example 3 which does not contain a rare earth element compound in an anode. However, according to drawing 5, even if the content of the rare earth element compound in an anode exceeds 8 % of the weight, an improvement effect remarkable about charging efficiency is not seen. From this, the content of the rare earth element compound in the nickel electrode active material of an anode is understood that it is preferred to set up to at least 0.5% of the weight (preferably 2 % of the weight), and it is preferred to set up a maximum to 8 or less % of the weight.

[0072] (Evaluation test of discharge reserve) About the alkaline battery using the anode of working example 1 and the comparative examples 1 and 2, after repeating the charge and discharge of ten cycles at 20 °C, it dissolved in the state of the discharge last stage, the negative electrode was taken out, and the amount of hydrogen gas contained in a negative electrode was measured. Here, the negative electrode was first put in in the Erlenmeyer flask filled with distilled water, and the Erlenmeyer flask was sealed with the plug made of silicone rubber. And the hydrogen gas emitted [in the center of a plug / a pipe] from a negative electrode through and this pipe was caught by the measuring cylinder with the aquatic substitution method. Under the present circumstances, the Erlenmeyer flask was heated and the hydrogen gas contained in a negative electrode was made to emit thoroughly.

[0073] The amount of hydrogen gas caught by the measuring cylinder was measured, and discharge reserve of the negative electrode was evaluated based on it. Here, according to the following reaction formula, 1 mol (22.4L) of hydrogen gas hit, it thought that 2 electronic (namely, 2 C) consumption was carried out, the amount of hydrogen gas caught according to following formula (iii) was converted into the Electrochemistry Sub-Division capacity, and it asked for the rule of thumb of discharge reserve.

[0074]

[Formula 1]



[0075]

[Equation 3]

$$\text{放電リザーブの目安 (Ah)} = \text{水素ガス量 (mL)} \times (2 \times 96,500) / (22,400 \times 3,600)$$

[0076] A result is shown in drawing 6. In drawing 6, the ratio (theoretical capacity of the whole amount of discharge reserve / negative electrode) (x100) to the theoretical capacity (2.64Ah) of the whole negative electrode shows the amount of discharge reserve (Ah) calculated from the yield of hydrogen gas, and let this be a discharge reserve rate. According to drawing 6, the alkaline battery using the anode of working example 1 is 10% or less in discharge reserve rate. It turns out that discharge reserve is reduced compared with the alkaline battery using the anode

of the comparative examples 1 and 2.

Therefore, the alkaline battery using the anode of working example 1 can raise capacity, maintaining a miniaturization.

[0077](Evaluation test of a high rate discharging characteristic) The alkaline battery using the anode of working example 1 and the alkaline battery using the anode of the comparative example 2 were discharged with the discharge rate of 0.2 - 3CmA in 20 **. Under the present circumstances, the charge condition was set up similarly to above-mentioned initial charging. A result is shown in drawing 7. The alkaline battery using the anode of working example 1 has the large capacity at the time of high rate discharge compared with the alkaline battery which used the anode of the comparative example 2 so that clearly from drawing 7. This is considered because the conductive network by a cobalt compound is formed from initial charging before in the anode of working example 1.

[0078]

[Effect of the Invention]The nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention, Since nickel hydroxide, the cobalt compound with the bigger oxidation number of cobalt than divalent, and the rare earth element compound in which a characteristic diffraction peak is shown in an X diffraction figure are included, High capacity-ization can be attained, raising simultaneously a high rate discharging characteristic and the charging efficiency under an elevated temperature, and attaining a miniaturization further about an alkaline battery.

[0079]Since the nickel electrode for alkaline batteries of this invention is provided with the nickel electrode active material of this invention, it can attain high capacity-ization, raising simultaneously a high rate discharging characteristic and the charging efficiency under an elevated temperature, and attaining a miniaturization further about an alkaline battery.

[0080]Since it has the nickel electrode of this invention, a high rate discharging characteristic and the charging efficiency under an elevated temperature are raised simultaneously, and the alkaline battery of this invention can be high-capacity-ized, attaining a miniaturization further.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The X diffraction figure of the rare earth element compound containing an ytterbium.

[Drawing 2]The X diffraction figure of the add-in-material compound containing strontium.

[Drawing 3]The X diffraction figure of the add-in-material compound containing bismuth.

[Drawing 4]The X diffraction figure of the add-in-material compound containing yttrium.

[Drawing 5]The figure showing the evaluation test result of the charging efficiency in working example.

[Drawing 6]The figure showing the evaluation test result of the discharge reserve rate in working example.

[Drawing 7]The figure showing the evaluation test result of the high rate discharging characteristic in working example.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-17046
(P2003-17046A)

(43) 公開日 平成15年1月17日 (2003.1.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 4/32		H 0 1 M 4/32	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00	Z H V	C 0 1 G 51/00	Z H V A 5 H 0 2 8
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	5 H 0 5 0
10/30		10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-197909(P2001-197909)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
(72) 発明者 初代 香織
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
(72) 発明者 児玉 充浩
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
(74) 代理人 100099841
弁理士 市川 恒彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質、アルカリ蓄電池用ニッケル電極およびアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池について、高率放電特性と高温下での充電効率とを同時に高め、さらに小型化を図りながら高容量化を達成する。

【解決手段】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、水酸化ニッケルと、コバルトの酸化数が2価より大きなコバルト化合物と、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選ばれた少なくとも1つの元素を含みかつコバルトのK α 線によるX線回折図において $d=0.885\pm0.008$ nm、 $d=0.838\pm0.01$ nmおよび $d=0.759\pm0.007$ nmに回折ピークを有する希土類元素化合物とを含んでいる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】水酸化ニッケルと、コバルトの酸化数が 2 価より大きなコバルト化合物と、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選ばれた少なくとも 1 つの元素を含み、コバルトの $K\alpha$ 線による X 線回折図において $d = 0.885 \pm 0.008 \text{ nm}$ 、 $d = 0.838 \pm 0.01 \text{ nm}$ および $d = 0.759 \pm 0.007 \text{ nm}$ に回折ピークを有する希土類元素化合物と、を含むアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項 2】前記水酸化ニッケルは、酸化数が 2.04 ~ 2.40 である、請求項 1 に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項 3】前記希土類元素化合物を、前記水酸化ニッケルの 0.5 ~ 8 重量% 含んでいる、請求項 1 または 2 に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項 4】集電体と、前記集電体に配置された活物質とを備え、前記活物質は、水酸化ニッケルと、コバルトの酸化数が 2 価より大きなコバルト化合物と、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選ばれた少なくとも 1 つの元素を含みかつコバルトの $K\alpha$ 線による X 線回折図において $d = 0.885 \pm 0.008 \text{ nm}$ 、 $d = 0.838 \pm 0.01 \text{ nm}$ および $d = 0.759 \pm 0.007 \text{ nm}$ に回折ピークを有する希土類元素化合物とを含む、アルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項 5】水酸化ニッケルと、コバルトの酸化数が 2 価より大きなコバルト化合物と、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選ばれた少なくとも 1 つの元素を含みかつコバルトの $K\alpha$ 線による X 線回折図において $d = 0.885 \pm 0.008 \text{ nm}$ 、 $d = 0.838 \pm 0.01 \text{ nm}$ および $d = 0.759 \pm 0.007 \text{ nm}$ に回折ピークを有する希土類元素化合物とを含む活物質を有する正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたアルカリ電解液と、を備えたアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル電極活物質、ニッケル電極および蓄電池、特に、アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質、アルカリ蓄電池用ニッケル電極およびアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】電動工具やハイブリッド電気自動車 (HEV) 等の大電流を必要とする装置に用いられる充放電用電源として、ニッケル水素蓄電池、ニッケルカドミウム蓄電池およびニッケル亜鉛蓄電池などのアルカリ蓄電池が使用されており、その需要が急伸してい

る。

【0003】このようなアルカリ蓄電池の正極には、ニッケル電極が用いられている。ニッケル電極としては、これまで、ニッケル等の粉末を焼結した極板に水酸化ニッケルを析出させた焼結式電極が主として用いられてきたが、上述のような大電流を必要とする使用目的下での需要急伸に伴い、最近では、焼結式電極に比べ、容量を高め易く、しかも製造が容易なことから、高密度の球状水酸化ニッケル粉末 (活物質) に増粘剤等の添加剤を混合して調製したスラリーを穿孔鋼板や発泡基板などの電極に塗布または充填した非焼結式電極が多く用いられるようになりつつある。

【0004】しかし、非焼結式電極は、電極と活物質との距離が大きく、また、活物質同士の接触が不十分なため、導電性が小さく、焼結式電極に比べて高率放電特性が劣る。このため、非焼結式電極用の活物質として、水酸化ニッケルにコバルトまたはコバルト化合物を添加したものが種々提案されている (例えば、特開昭 62-256366 号公報)。このような活物質を用いた非焼結式電極は、アルカリ電解液中において、コバルトまたはコバルト化合物からアルカリ電解液中にコバルトイオンが溶出し、このコバルトイオンが水酸化コバルトとして析出する。そして、この水酸化コバルトは、初期充電時に酸化されてオキシ水酸化コバルトとなり、これが水酸化ニッケル粉末粒子間の導電性を高める緻密なネットワークを形成して電極の導電性を高める。この結果、この非焼結式電極の高率放電特性は、焼結式電極程度に高まることになる。

【0005】ところで、上述のような非焼結式電極をニッケル水素蓄電池に使用した場合、コバルトまたはコバルト化合物からオキシ水酸化コバルトが生成する反応は不可逆反応であるため、この反応に要した初期充電電気量は、潜在的な放電電気量 (放電リザーブ) として負極側に蓄えられることになる。また、このようなニッケル水素蓄電池は、過充電された場合、正極側で酸素ガスが発生する。この酸素ガスはニッケル水素蓄電池の内圧上昇を招き、液漏れを起こして電池寿命を短縮する可能性がある。そこで、ニッケル水素蓄電池では、負極側に実際の充放電に関与しない充電可能な容量 (充電リザーブ) を設け、正極側で発生した酸素ガスを負極の充電リザーブで吸収または消費して水に変換し、内圧の上昇を抑制している。このような事情から、ニッケル水素蓄電池は、正極の容量に比べて負極の容量が大きく設定されており、充放電容量が正極の容量により規制されるように設定されている。したがって、ニッケル水素蓄電池の容量を高めるためには、正極の容量を高め、また、それに伴う充電リザーブおよび放電リザーブを考慮して負極の容量も高める必要があるため、電池が大型化してしまう。換言すると、ニッケル水素蓄電池は、小型化を図りながら高容量化を達成するのは困難である。

【0006】また、非焼結式電極を備えたアルカリ蓄電池は、充放電時に電池温度が高まるが、特に、充放電を大電流で繰り返した場合、冷却が不十分なままの状態での充放電過程へ移行せざるを得ない場合が多い。つまり、このアルカリ蓄電池は、高温環境での使用頻度が高まることになる。ところが、アルカリ蓄電池は、高温環境下で充電した場合、水酸化ニッケルの酸化電位と充電末期における酸素発生電位との差が小さくなるため、酸化反応と酸素発生反応とが競合し、充電効率が低下する。特に、ハイブリッド電気自動車のように、アルカリ蓄電池を組合せた組電池を用いる装置の場合、各アルカリ蓄電池の温度が一定しにくくなり、充電効率が低下しやすい。この点を改善するため、非焼結式電極用の活物質に対し、上述のコバルトまたはコバルト化合物に加え、高温下における正極の充電末期の酸素発生電位を貴にシフトさせる効果を有する元素の化合物をさらに添加することが提案されている（例えば、特開平5-28992号公報、特開平6-150925号公報、特開平8-195198号公報および特開平9-92279号公報参照）。

【0007】ところが、正極の酸素発生電位を貴にシフトさせる効果を有する元素の中には、アルカリ電解液中における上述の水酸化コバルトの析出を妨げ、結果的にオキシ水酸化コバルトによる導電性ネットワークの形成を妨げるものがある。このため、そのような元素を含む電極は、高温下における充電効率が上がるものの、高率放電特性が極端に低下してしまう。これを解決するために、活物質中に含まれるコバルトまたはコバルト化合物を増量し、水酸化ニッケル間の導電性ネットワークが形成され易いようにすることも考えられるが、そのようにすると放電リザーブが増大することになるので、アルカリ蓄電池の小型化を図りながら高容量化を達成するのがより困難になる。

【0008】本発明の目的は、アルカリ蓄電池について、高率放電特性と高温下での充電効率とを同時に高め、さらに小型化を図りながら高容量化を達成することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、水酸化ニッケルと、コバルトの酸化数が2価より大きなコバルト化合物と、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選ばれた少なくとも1つの元素を含みかつコバルトのK α 線によるX線回折図において $d=0.885\pm0.008$ nm、 $d=0.838\pm0.01$ nmおよび $d=0.759\pm0.007$ nmに回折ピークを有する希土類元素化合物とを含んでいる。

【0010】ここで、水酸化ニッケルは、例えば、酸化数が2.04～2.40である。また、このアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、例えば、希土類元素化

物を、水酸化ニッケルの0.5～8重量%含んでいる。

【0011】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極は、集電体と、集電体に配置された活物質とを備えている。活物質は、水酸化ニッケルと、酸化数が2価より大きなコバルト化合物と、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選ばれた少なくとも1つの元素を含みかつコバルトのK α 線によるX線回折図において $d=0.885\pm0.008$ nm、 $d=0.838\pm0.01$ nmおよび $d=0.759\pm0.007$ nmに回折ピークを有する希土類元素化合物とを含んでいる。

【0012】本発明のアルカリ蓄電池は、正極、負極および正極と負極との間に配置されたアルカリ電解液とを備えており、正極は、水酸化ニッケルと、酸化数が2価より大きなコバルト化合物と、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選ばれた少なくとも1つの元素を含みかつコバルトのK α 線によるX線回折図において $d=0.885\pm0.008$ nm、 $d=0.838\pm0.01$ nmおよび $d=0.759\pm0.007$ nmに回折ピークを有する希土類元素化合物とを含む活物質を有している。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、水酸化ニッケル、コバルト化合物および希土類元素化合物を含んでいる。本発明で用いられる水酸化ニッケルは、通常、微粒子状のものであり、アルカリ蓄電池のニッケル電極用活物質として用いられるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、球状の高密度水酸化ニッケルである。この水酸化ニッケルは、アルカリ蓄電池の充放電サイクル寿命を低下させる原因となる γ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制するために、マグネシウムやカルシウム等の2A族元素、亜鉛やカドミウム等の2B族元素およびコバルトのうちの少なくとも1つの元素を固溶状態で含有していてもよい。すなわち、この水酸化ニッケルは、ニッケル元素の一部が、2A族元素、2B族元素およびコバルトのうちの少なくとも1つの元素により置換されていてもよい。

【0014】また、この水酸化ニッケルは、その構成元素であるニッケルの一部が酸化されているのが好ましい。このような水酸化ニッケルは、例えば、水酸化ニッケルを適宜酸化処理すると調製することができる。この場合、水酸化ニッケルの酸化数が2.04～2.40になるよう設定されているのが好ましい。この酸化数が2.04未満の場合は、本発明のニッケル電極活物質を用いたアルカリ蓄電池の負極において、放電リザーブが削減されにくくなり、結果的に十分な充電リザーブを確保するのが困難になる可能性がある。その結果、当該アルカリ蓄電池の過充電時において、ニッケル電極側で発生する酸素ガスを充電リザーブ部分で吸収するのが困難になり、アルカリ蓄電池の内圧上昇を抑制するのが困難

10

20

30

40

50

になる可能性がある。逆に、酸化数が 2.40 を超える場合は、同様のアルカリ蓄電池において、電池容量が負極規制になって放電容量が低下する可能性があり、その結果、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が損なわれる可能性がある。

【0015】なお、上述の酸化数は、硫酸第一鉄法により測定した値である。具体的には、先ず、水酸化ニッケルに含まれる活性酸素量を求める。ここでは、水酸化ニッケルの粉末（試料粉末）0.1g と硫酸第一鉄アンモニ

活性酸素量(mg/100mg 試料)

$$= 8 \times \left(\frac{X F e}{392.14} - \frac{0.1 \times f \times V}{1000} \right) \times \left(\frac{100}{X s p} \right)$$

・・・(i)

【0017】式(i)中、XFe は硫酸第一鉄アンモニウムの秤量量(g)、V は過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(ml)、f は過マンガン酸カリウム溶液のファクター、Xsp は試料粉末の秤量量(g)である。

【0018】次に、試料粉末中に含まれるニッケル量 ※20

$$\text{酸化数} = \left\{ 1 + \frac{(\text{活性酸素量}/16000)}{(\text{ニッケル量}/58690)} \right\} \times 2$$

・・・(ii)

【0020】本発明で用いられるコバルト化合物は、それを構成するコバルトの酸化数が 2 価より大きなものであり、例えばオキシ水酸化コバルトである。このようなコバルト化合物は、コバルト、またはアルカリ蓄電池の電解液として用いられるアルカリ溶液中においてコバルトイオンを溶出可能なコバルト化合物、例えば α 型水酸化コバルト、β 型水酸化コバルト若しくは一酸化コバルト（以下、便宜上、コバルト化合物前駆体という）を酸化処理すると調製することができる。

【0021】ここでの酸化処理は、通常、先ずアルカリ水溶液を調製し、このアルカリ水溶液中にコバルト化合物前駆体を投入する。ここで利用可能なアルカリ水溶液は、特に限定されるものではないが、通常は水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムのうちの少なくとも 1 つを含むものであり、酸化処理を促進する観点から、温度が 60℃ 以上に設定されているのが好ましい。

【0022】次に、上述のアルカリ水溶液中に酸化剤を添加し、当該水溶液中に含まれるコバルト化合物前駆体を酸化処理する。これにより、コバルト化合物前駆体は、コバルトの酸化数が 2 価より大きなコバルト化合物（例えば、オキシ水酸化コバルト）に転換される。

【0023】なお、ここで用いられる酸化剤は、特に限定されるものではなく、公知の各種のものであるが、酸化力が大きく、コバルト化合物前駆体を効率的に酸化処理することができる点で、ペルオキシ二硫酸カリウム

*ニウム 1g とを秤量し、これを 5℃ に設定された 20 体積%濃度の酢酸水溶液に添加する。そして、約 3～10 時間攪拌して完全に溶解させた後、この溶液を 1/10 規定(0.02mol/l)の過マンガン酸カリウム溶液を用いて滴定し、次の式(i)から活性酸素量を算出する。

【0016】

【数1】

※(重量%)を、ICP 発光分析法や原子吸光分析法などの方法により定量分析し、次の式(ii)から水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数を算出する。

【0019】

【数2】

(K₂S₂O₈)、ペルオキシ二硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₈)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム((NH₄)₂S₂O₈)および次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)からなる群から選択された少なくとも 1 つを用いるのが好ましい。

【0024】なお、酸化剤の添加量は、酸化剤の種類により変化するため一概に特定できるものではないが、コバルト化合物前駆体を所要のコバルト化合物に転換するための十分な量に設定するのが好ましい。

【0025】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質において、上述のコバルト化合物は、上述の水酸化ニッケル粒子の表面を被覆した状態で含まれていてもよい。このようなコバルト化合物が被覆された水酸化ニッケルは、例えば、公知の方法（例えば、特開昭 62-234867 号公報参照）によりコバルト化合物前駆体が被覆された水酸化ニッケル粒子の群（以下、便宜上、コバルト被覆水酸化ニッケルという）を製造し、このコバルト被覆水酸化ニッケルを酸化処理すると製造することができる。

【0026】ここで、コバルト被覆水酸化ニッケルの酸化処理は、通常、上述のコバルト化合物前駆体の酸化処理と同じく、コバルト被覆水酸化ニッケルをアルカリ水溶液中において酸化剤を用いて処理すると実施することができる。すなわち、先ず、アルカリ水溶液を調製し、このアルカリ水溶液中にコバルト被覆水酸化ニッケルを

投入する。ここで利用可能なアルカリ水溶液は、特に限定されるものではないが、通常は水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムのうちの少なくとも1つを含むものである。特に、水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合は、酸化処理工程において、コバルト被覆水酸化ニッケルの芯層側の水酸化ニッケルが $\gamma\text{-NiOOH}$ に変換するのを抑制することができる。また、アルカリ水溶液は、酸化処理を促進する観点から、温度が60℃以上に設定されているのが好ましい。

【0027】次に、上述のアルカリ水溶液中に酸化剤を添加し、当該水溶液中に含まれるコバルト被覆水酸化ニッケルを酸化処理する。これにより、上記コバルト被覆水酸化ニッケルにおいて芯層の水酸化ニッケルを被覆するコバルト化合物前駆体（表面層）が酸化され、このコバルト化合物前駆体はコバルトの酸化数が2価より大きなコバルト化合物（例えば、オキシ水酸化コバルト）に転換される。

【0028】なお、ここで用いられる酸化剤は、上述のものと同様である。また、酸化剤の添加量は、酸化剤の種類により変化するため一概に特定できるものではないが、コバルト被覆水酸化ニッケルの表面層、すなわちコバルト化合物前駆体が所要のコバルト化合物に転換され、しかも芯層側の水酸化ニッケルの酸化数が上述の範囲に止まる範囲に設定するのが好ましい。

【0029】本発明で用いられる希土類元素化合物は、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選ばれた少なくとも1つの元素を含み、コバルトの $K\alpha$ 線によるX線回折図において $d=0.885\pm0.008\text{ nm}$ 、 $d=0.838\pm0.01\text{ nm}$ および $d=0.759\pm0.007\text{ nm}$ に回折ピークを有するものであり、通常、そのような化合物の粉末である。一例として、イッテルビウムを含む希土類元素化合物のX線回折図を図1に示す。なお、この希土類元素化合物は、 $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ または $\text{LnOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で示される結晶水を含む化合物と推定される（化学式中、Lnは希土類元素を示す）。

【0030】このような希土類元素化合物は、例えば、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウムからなる元素群から選択された少なくとも1つの元素を含む化合物（原料化合物）を酸化処理すると得られる。

【0031】ここで用いられる原料化合物は、通常、上記元素群から選ばれた少なくとも1つの元素を含む酸化物や水酸化物である。すなわち、原料化合物は、通常、上記元素群から選ばれた1つの元素の酸化物や水酸化物、または上記元素群から選ばれた2つ以上の元素の複合酸化物や複合水酸化物である。なお、このような原料化合物は、2種以上のものが適宜併用されてもよい。

【0032】目的とする希土類元素化合物は、上述の原料化合物を酸化処理すると得られる。ここで、原料化合

物が上述の酸化物若しくは水酸化物の場合、酸化処理は、通常、原料化合物をアルカリ金属水酸化物水溶液中、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液中に浸漬して放置すると達成することができる。アルカリ金属水酸化物水溶液の濃度は、通常、25重量%～40重量%に設定するのが好ましい。この酸化処理において、アルカリ金属水酸化物水溶液は、酸化処理を促進するために、適宜加熱してもよい。例えば、60℃に加熱された6.8規定の水酸化カリウム水溶液中に上述の酸化物や水酸化物を浸漬して放置すると、通常、数時間から数日で目的とする希土類元素化合物が得られる。

【0033】上述のような酸化処理方法において、アルカリ金属水酸化物の水溶液中には、例えば、次亜塩素酸ナトリウム（ NaClO ）のような酸化剤を添加したり、空気（酸素）を吹き込んでよい。この場合、原料化合物の酸化処理が促進され、目的とする酸化処理化合物をより速やかに調製することができる。

【0034】因みに、イッテルビウム、エルビウム、ルテチウムおよびツリウム以外の希土類元素の酸化物や水酸化物について上述のような酸化処理を施した場合、 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ に相当する六方晶（ $P6_3/m$ ）の結晶構造を有する水酸化物が得られるが、この水酸化物は上述のような回折ピークを示さない。

【0035】なお、上述の希土類元素化合物は、2種以上のものが適宜併用されてもよい。

【0036】また、本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、上述の希土類元素化合物に替えて、または上述の希土類元素化合物と共に、ストロンチウム化合物、ビスマス化合物およびイットリウム化合物のうちの少なくとも1つ（以下、便宜上、添加材化合物という）を含んでいてもよい。

【0037】ここで用いられるストロンチウム化合物は、コバルトの $K\alpha$ 線によるX線回折図の $2\theta=5\sim85^\circ$ の範囲において、 $d=0.354\pm0.002\text{ nm}$ および $d=0.248\pm0.001\text{ nm}$ にそれぞれ第1強度の回折ピークおよび第2強度の回折ピークを有するものである。例えば、図2に示すように、このストロンチウム化合物は、水酸化ストロンチウムのX線回折図において特有の $d=0.585\text{ nm}$ （ $2\theta=17.6^\circ$ ）の回折ピークが消失し、 $d=0.354\text{ nm}$ （ $2\theta=29.3^\circ$ ）および $d=0.248\text{ nm}$ （ $2\theta=42.3^\circ$ ）にそれぞれ第1強度の回折ピークおよび第2強度の回折ピークを有している。

【0038】また、ここで用いられるビスマス化合物は、コバルトの $K\alpha$ 線によるX線回折図の $2\theta=5\sim85^\circ$ の範囲において、 $d=0.326\pm0.002\text{ nm}$ 、 $d=0.269\pm0.001\text{ nm}$ および $d=0.256\pm0.001\text{ nm}$ にそれぞれ第1強度の回折ピーク、第2強度の回折ピークおよび第3強度の回折ピークを有し、 $d=0.269\pm0.001\text{ nm}$ の第2強度の

10

20

30

40

50

回折ピークが $d = 0.326 \pm 0.002$ nm の第 1 強度の回折ピークの $1/2$ 以上の強度のものである。例えば、図 3 に示すように、このビスマス化合物は、酸化ビスマスの X 線回折図において特有の $d = 0.295$ nm ($2\theta = 35.3^\circ$) の回折ピークが消失し、 $d = 0.326$ nm ($2\theta = 31.9^\circ$)、 $d = 0.269$ nm ($2\theta = 38.8^\circ$) および $d = 0.256$ nm ($2\theta = 40.9^\circ$) にそれぞれ第 1 強度の回折ピーク、第 2 強度の回折ピークおよび第 3 強度の回折ピークを有し、 $d = 0.269$ nm の第 2 強度の回折ピークが $d = 0.326$ nm の第 1 強度の回折ピークの $1/2$ 以上の強度である。

【0039】さらに、ここで用いられるイットリウム化合物は、コバルトの $K\alpha$ 線による X 線回折図の $2\theta = 5 \sim 85^\circ$ の範囲において、 $d = 0.544 \pm 0.006$ nm および $d = 0.313 \pm 0.002$ nm に回折ピークを有しており、 $d = 0.544 \pm 0.006$ nm の回折ピークが当該範囲における最強ピークのものである。例えば、図 4 に示すように、このイットリウム化合物は、酸化イットリウムや水酸化イットリウムの X 線回折図において見られない $d = 0.544$ nm ($2\theta = 18.9^\circ$) および $d = 0.313$ nm ($2\theta = 33.2^\circ$) に回折ピークを有しており、 $2\theta = 5 \sim 85^\circ$ の範囲において、 $d = 0.544$ nm の回折ピークが最強ピークである。

【0040】なお、上述の添加材化合物は、上述の希土類元素化合物の場合と同様にして調製することができる。すなわち、これらの化合物は、ストロンチウム、ビスマスまたはイットリウムを含む原料化合物（例えば酸化物や水酸化物）を上述のような方法で酸化処理すると調製することができる。

【0041】本発明のニッケル電極活物質は、上述の水酸化ニッケル、コバルト化合物および希土類化合物を混合すると調製することができる。ここで、コバルト化合物の含有量は、通常、水酸化ニッケルの $2 \sim 10$ 重量% に設定されているのが好ましく、 $3 \sim 7$ 重量% に設定されているのがより好ましい。この含有量が 2 重量% 未満の場合は、水酸化ニッケルに対して所要の導電性ネットワークが形成されにくくなり、アルカリ蓄電池の放電特性、特に高率放電特性が低下する可能性がある。逆に、この含有量が 10 重量% を超える場合は、活物質中の水酸化ニッケル量が相対的に少なくなるため、アルカリ蓄電池の小型化を維持しつつ、その容量を高めるのが困難になる。

【0042】また、希土類元素化合物の含有量は、通常、水酸化ニッケルの $0.5 \sim 8$ 重量% に設定するのが好ましく、 $2 \sim 8$ 重量% に設定するのがより好ましい。この含有量が 0.5 重量% 未満の場合は、ニッケル電極の酸素発生電位を貴な方向にシフトさせる効果が乏しく、高温環境下におけるアルカリ蓄電池の充電効率を高

めるのが困難になる可能性がある。逆に、この含有量が 8 重量% を超える場合は、それに比例した効果を達成できず不経済であるばかりか、ニッケル電極活物質中における水酸化ニッケル量が相対的に少なくなるため、アルカリ蓄電池の小型化を維持しつつ、その容量を高めるのが困難になる。

【0043】なお、本発明の活物質において、上述の希土類元素化合物に替えて上述の添加材化合物を用いる場合、本発明の活物質中におけるその含有量は、希土類元素化合物の場合と同様に設定するのが好ましい。また、本発明の活物質において、上述の希土類元素化合物と共に、上述の添加材化合物を用いる場合、添加材化合物の含有量は、希土類元素化合物との合計量が希土類元素化合物に関する上述の含有量の範囲になるよう設定するのが好ましい。

【0044】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極は、集電体と、この集電体に配置された本発明のニッケル電極活物質とを備えている。このニッケル電極に用いられる集電体は、アルカリ蓄電池用のニッケル電極において利用可能なものであれば特に限定されるものではないが、例えば、穿孔鋼板や発泡基板などである。

【0045】このニッケル電極を製造する場合は、先ず、本発明に係る上述の活物質を調製する。そして、この活物質にカルボキシメチルセルロース等のバインダーを加えてスラリーまたはペーストを調製し、このスラリーまたはペーストを集電体に対して塗布または充填することにより配置する。

【0046】本発明のアルカリ蓄電池は、電槽と、当該電槽内に収容された上述のようなニッケル電極、すなわち正極、負極および正極と負極との間に配置されたセパレータと、電槽内に注入された電解液とを主に備えている。

【0047】ここで用いられる負極は、ニッケル電極を正極とするアルカリ蓄電池において用いられるものであれば特に限定されるものではなく、通常、水素吸蔵合金電極、カドミウム電極または亜鉛電極である。因みに、負極として水素吸蔵合金電極を用いる場合、水素吸蔵合金としては CaCu_5 型構造を有する $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ の組成で示される合金、 MmNi_5 合金のニッケルの一部をアルミニウム、マンガ、コバルト、チタン、銅および亜鉛のうちの少なくとも 1 つで置換した多元系合金、 TiNi 系合金および TiFe 系合金等を用いることができる。なお、 Mm は希土類元素の混合物（通常はランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムの混合物）を意味している。

【0048】セパレータは、正極と負極との短絡を防止すると共に電解液を保持するためのものであり、アルカリ蓄電池において利用可能なものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ポリプロピレン樹脂繊維などのポリオレフィン樹脂繊維またはポリアミド樹脂繊維

10

20

30

40

50

を用いて形成された不織布である。なお、このような不織布を形成するためのポリオレフィン樹脂繊維やポリアミド樹脂繊維には、必要に応じてスルホン化処理やアクリル酸などをグラフト重合して親水性が付与されているもよい。

【0049】電解液は、同じくアルカリ蓄電池において用いられるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化リチウム水溶液などのアルカリ金属水酸化物水溶液である。アルカリ金属水酸化物水溶液は、2

種以上のものが混合して用いられてもよい。

【0050】本発明のアルカリ蓄電池の正極に用いられるニッケル電極は、本発明のニッケル電極、すなわち、本発明のニッケル電極活物質を用いたものであるため、初期充電工程において負極に形成される放電リザーブを削減することができる。つまり、ここで用いられるニッケル電極活物質に含まれるコバルト化合物は、初期充電工程においてニッケル電極活物質に対して導電性ネットワークを付与可能な導電性コバルト化合物に転換するものではなく、コバルトの酸化数が2価より大きなコバルト化合物であって初期充電工程前より導電性を有し、それが初期充電工程前からニッケル電極活物質に対して導電性ネットワークを付与しているため、初期充電工程において負極に放電リザーブを形成しにくい。このため、このようなニッケル電極活物質を用いた本発明のアルカリ蓄電池は、負極の容量を増加させずに正極の容量を高めることができるので、小型化を図りながら高容量化を達成することができる。

【0051】また、このアルカリ蓄電池は、正極のニッケル電極活物質において、上述のように初期充電工程前からコバルト化合物による導電性ネットワークが形成されているため、高率放電特性が良好である。さらに、ニッケル電極活物質は、上述のような希土類元素化合物を含んでいるため、高温下での充電時において正極の酸素発生電位を貴にシフトさせることができる。このため、このアルカリ蓄電池は、高温環境下で充電した場合、正極において水酸化ニッケルの酸化電位と酸素発生電位との差が大きくなり、高温下での充電効率が高まる。この点、ニッケル電極活物質が上述のような添加材化合物を含んでいる場合も同様である。

【0052】

【実施例】製造例1

60℃に設定された40重量%水酸化カリウム水溶液中に酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)を投入し、72時間放置した。これにより、酸化イッテルビウムを酸化処理し、希土類元素化合物を得た。この希土類元素化合物について、コバルトのK α 線によるX線回折を実施したところ、 $d=0.885\text{ nm}$ ($2\theta=11.6^\circ$)、 $d=0.836\text{ nm}$ ($2\theta=12.3^\circ$) および $d=0.758\text{ nm}$ ($2\theta=13.6^\circ$) に回折ピークを有する図

1のX線回折図が得られた。

【0053】製造例2

酸化イッテルビウムに替えて酸化エルビウム(Er_2O_3)を用いた点を除いて製造例1の場合と同様に操作し、コバルトのK α 線によるX線回折を実施した場合に製造例1の希土類元素化合物と同様の3つの回折ピークを有する希土類元素化合物を得た。

【0054】製造例3

酸化イッテルビウムに替えて酸化ツリウム(Tm_2O_3)を用いた点を除いて製造例1の場合と同様に操作し、コバルトのK α 線によるX線回折を実施した場合に製造例1の希土類元素化合物と同様の3つの回折ピークを有する希土類元素化合物を得た。

【0055】製造例4

酸化イッテルビウムに替えて酸化ルテチウム(Lu_2O_3)を用いた点を除いて製造例1の場合と同様に操作し、コバルトのK α 線によるX線回折を実施した場合に製造例1の希土類元素化合物と同様の3つの回折ピークを有する希土類元素化合物を得た。

【0056】製造例5

酸化イッテルビウムに替えて、酸化ツリウム(Tm_2O_3) 25重量%、酸化イッテルビウム(Yb_2O_3) 50重量%および酸化ルテチウム(Lu_2O_3) 25重量%を含む混合物を用いた点を除いて製造例1の場合と同様に操作し、コバルトのK α 線によるX線回折を実施した場合に製造例1の希土類元素化合物と同様の3つの回折ピークを有する希土類元素化合物を得た。

【0057】製造例6

酸化イッテルビウムに替えて、ツリウムを1.0atm%、イッテルビウムを90.0atm%およびルテチウムを9.0atm%含む複合酸化物を用いた点を除いて製造例1の場合と同様に操作し、コバルトのK α 線によるX線回折を実施した場合に製造例1の希土類元素化合物と同様の3つの回折ピークを有する希土類元素化合物を得た。

【0058】実施例1～6

硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトを所定比で溶解した水溶液に硫酸アンモニウムと水酸化ナトリウム水溶液とを添加してアンミン錯体を生成させた。そして、この反応系を激しく攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液をさらに滴下し、反応系のpHを10から13の範囲に制御した。これにより、球状の高密度水酸化ニッケル粒子の群を得た。

【0059】次に、得られた高密度水酸化ニッケル粒子の群を、水酸化ナトリウムでpHを10から13に制御したアルカリ水溶液中に投入した。そして、この溶液を攪拌しながら、所定濃度の硫酸コバルトおよびアンモニアを含む水溶液を滴下した。この間、水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して反応系のpHを10から13の範囲に約1時間保持した。これにより、コバルト水酸化物

(コバルト化合物前駆体) からなる表面層が形成された高密度水酸化ニッケル粒子(コバルト被覆水酸化ニッケル)の群が得られた。この高密度水酸化ニッケル粒子において、表面層の割合は、芯層を構成する高密度水酸化ニッケルの 8.2 重量%であった。

【0060】得られたコバルト被覆水酸化ニッケル 50 g を 110℃ の 30 重量%水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、十分に攪拌した。続いて、コバルト被覆水酸化ニッケルの表面層を形成しているコバルト化合物前駆体の当量に対して過剰の酸化剤($K_2S_2O_8$)を水酸化ナトリウム水溶液中に添加した。そして、コバルト被覆水酸化ニッケルの表面から酸素ガスが発生するのを確認した後、コバルト被覆水酸化ニッケルを濾過して水洗し、乾燥した。このようにして酸化処理されたコバルト被覆水酸化ニッケルは、表面層を形成しているコバルト化合物前駆体が酸化されてコバルトの酸化数が 2 価より大きなコバルト化合物(オキシ水酸化コバルト)に転換されていた。また、芯層の水酸化ニッケルの酸化数は 2.05 であり、芯層のニッケルと表面層のコバルトとの平均酸化値は 2.15 であった。

【0061】上述のようにして酸化処理されたコバルト被覆水酸化ニッケルに対して製造例 1~6 で得られた希土類元素化合物の一つを 5 重量%添加して混合し、さらにカルボキシメチルセルロースの水溶液を加えてペーストを調製した。このペーストの所定量を面密度が 450 g/m^2 、多孔度が約 95% のニッケル金属多孔板に均一に充填し、ペーストを乾燥した後に加圧してニッケル電極(正極)を作成した。このニッケル電極の容量は 1,600 mAh であった。

【0062】実施例 7~12

実施例 1~6 の場合と同様にして、酸化処理されたコバルト被覆水酸化ニッケルを製造した。これに対し、製造例 1 で得られた希土類元素化合物を、表面層を除いた高密度水酸化ニッケル量の 0.2 重量%(実施例 7)、0.5 重量%(実施例 8)、2 重量%(実施例 9)、8 重量%(実施例 10)、15 重量%(実施例 11)および 20 重量%(実施例 12)添加して混合し、さらにカルボキシメチルセルロースの水溶液を加えてペーストを調製した。そして、このペーストを用い、実施例 1~6 と同様のニッケル電極(正極:容量=1,600 mAh)を作成した。

【0063】比較例 1

実施例 1~6 で得られた酸化処理前のコバルト被覆水酸化ニッケルにカルボキシメチルセルロースの水溶液を加え、ペーストを調製した。そして、このペーストを用い、実施例 1~6 と同様のニッケル電極(正極:容量=1,600 mAh)を作成した。

【0064】比較例 2

実施例 1~6 で得られた酸化処理前のコバルト被覆水酸化ニッケルに製造例 1 で得られた希土類元素化合物を 5 重量%添加して混合し、さらにカルボキシメチルセルロースの水溶液を加えてペーストを調製した。そして、このペーストを用い、実施例 1~6 と同様のニッケル電極(正極:容量=1,600 mAh)を作成した。

【0065】比較例 3

実施例 1~6 の場合と同様にして、酸化処理されたコバルト被覆水酸化ニッケルを製造した。そして、これに対してカルボキシメチルセルロースの水溶液を加え、ペーストを調製した。このペーストを用い、実施例 1~6 と同様のニッケル電極(正極:容量=1,600 mAh)を作成した。

【0066】評価

CaCu₂型構造を有する $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.1}Al_{0.3}$ の組成で示される水素吸蔵合金(Mmはランタン 45%、セリウム 30%、プラセオジウム 3%およびネオジウム 22%の混合物)の粉末に増粘剤を加えてペーストを調製し、このペーストを穿孔鋼板に塗布して乾燥した。そして、これを加圧した後に切断し、水素吸蔵合金電極(負極:容量=2,640 mAh)を作成した。

【0067】実施例 1~12 および比較例 1~3 で得られたニッケル電極(正極)と上述の水素吸蔵合金電極(負極)とを、アクリル酸をグラフト重合したポリプロピレン樹脂繊維からなる不織布を挟んで円筒状に巻き込み、電極群を作成した。そして、この電極群を円筒状のケース(電槽)内に収容し、また、ケース内に 6.8 規定の水酸化カリウム水溶液からなる電解液を 1.9 mL 注入して密閉した。これにより、容量が 1,600 mAh、N/P 比が 1.65 の円筒型 AA サイズの密閉型アルカリ蓄電池を得た。得られたアルカリ蓄電池を、電解液を注入して密閉した後に 2 時間放置し、その後、0.1 CmA で 15 時間定電流充電(初期充電)し、また、0.2 CmA で 1.0 V まで定電流放電(初期放電)した。放電容量が安定した後、次の各試験を実施した。

【0068】(充電効率の評価試験)実施例 1~6 および比較例 1~3 の正極を用いたアルカリ蓄電池の温度を 20℃、40℃、50℃および 60℃に設定し、上述の初期充電および初期放電と同じ条件で、放電容量が一定になるまで充放電を繰り返した。そして、20℃において 0.2 CmA で放電した場合の放電容量を 100%とし、各アルカリ蓄電池について各温度での放電容量比(充電効率)を求めた。結果を表 1 に示す。

【0069】

【表 1】

10

20

30

40

表 1

		充電効率 (%)			
		20℃	40℃	50℃	60℃
実施例	1	100	100	96	80
	2	100	94	91	76
	3	100	97	94	78
	4	100	98	95	79
	5	100	98	94	78
	6	100	98	95	78
比較例	1	100	89	72	42
	2	100	98	95	78
	3	100	92	73	53

【0070】表1から、実施例1～6の正極を用いたアルカリ蓄電池は、正極に希土類元素化合物を含まない比較例1および3のアルカリ蓄電池に比べ、高温においても高い充電効率を示すことがわかる。これは、実施例1～6の正極を用いたアルカリ蓄電池は、正極が希土類元素化合物を含んでいるため、充電末期に生じる酸素ガスの発生が抑制され、充電受け入れ性が改善されたためと考えられる。

【0071】また、実施例1、実施例7～12および比較例3の正極を用いたアルカリ蓄電池について、電池温度を50℃に設定し、上述と同様の方法で充電効率を求めた結果を図5に示す。図5から、正極に希土類元素化合物を含まない比較例3のアルカリ蓄電池に比べ、実施例1および実施例7～12の正極を用いたアルカリ蓄電池は充電効率が向上していることがわかる。但し、図5によると、正極における希土類元素化合物の含有量が8重量%を超えても充電効率について顕著な改善効果は見られない。これより、正極のニッケル電極活物質における希土類元素化合物の含有量は、少なくとも0.5重量%（好ましくは2重量%）に設定するのが好ましく、上限を8重量%以下に設定するのが好ましいことがわかる。

【0072】（放電リザーブの評価試験）実施例1および比較例1、2の正極を用いたアルカリ蓄電池について *

$$\text{放電リザーブの目安 (Ah)} = \text{水素ガス量 (mL)} \times (2 \times 96,500) / (22,400 \times 3,600)$$

【0076】結果を図6に示す。図6では、水素ガスの発生量から求めた放電リザーブ量(Ah)を負極全体の理論容量(2.64Ah)に対する比率（放電リザーブ量/負極全体の理論容量）×100で示しており、これを放電リザーブ率とする。図6によると、実施例1の正極を用いたアルカリ蓄電池は、放電リザーブ率が10%以下であり、比較例1、2の正極を用いたアルカリ蓄電池に比べて放電リザーブが削減されていることがわかる。したがって、実施例1の正極を用いたアルカリ蓄電池は、小型化を維持しつつ容量を高めることができる。

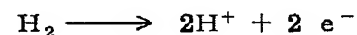
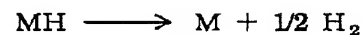
【0077】（高率放電特性の評価試験）実施例1の正

＊て、20℃で10サイクルの充放電を繰り返した後、放電末期の状態で解体して負極を取り出し、負極に含まれる水素ガス量を測定した。ここでは、まず、蒸留水で満たした三角フラスコ内に負極を入れ、シリコンゴム製の栓で三角フラスコを密栓した。そして、栓の中央に管を通し、この管を通じて負極から発生する水素ガスを水上置換法によりメスシリンダーで捕集した。この際、三角フラスコを加熱し、負極中に含まれる水素ガスを完全に放出させた。

【0073】メスシリンダーで捕集された水素ガス量を測定し、それに基づいて負極の放電リザーブを評価した。ここでは、下記の反応式に従って水素ガス1モル(22.4L)あたり、2電子（すなわち2クーロン）消費されるものと考え、下記の式(iii)に従って捕集した水素ガス量を電気化学容量に換算し、放電リザーブの目安を求めた。

【0074】

【化1】



【0075】

【数3】

極を用いたアルカリ蓄電池と、比較例2の正極を用いたアルカリ蓄電池とを、20℃において、0.2～3CmAの放電レートで放電した。この際、充電条件は、上述の初期充電と同じに設定した。結果を図7に示す。図7から明らかなように、実施例1の正極を用いたアルカリ蓄電池は、比較例2の正極を用いたアルカリ蓄電池に比べて高率放電時の容量が大きい。これは、実施例1の正極において、コバルト化合物による導電性ネットワークが初期充電前より形成されているためと考えられる。

【0078】

【発明の効果】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、水酸化ニッケルと、コバルトの酸化数が2価

より大きなコバルト化合物と、X線回折図において特有の回折ピークを示す希土類元素化合物とを含んでいるため、アルカリ蓄電池について、高率放電特性と高温下での充電効率とを同時に高め、さらに小型化を図りながら高容量化を達成することができる。

【0079】また、本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極は、本発明のニッケル電極活物質を備えているため、アルカリ蓄電池について、高率放電特性と高温下での充電効率とを同時に高め、さらに小型化を図りながら高容量化を達成することができる。

【0080】さらに、本発明のアルカリ蓄電池は、本発明のニッケル電極を備えているため、高率放電特性と高温下での充電効率とが同時に高められ、さらに小型化を図りながら高容量化することができる。

10

* 【図面の簡単な説明】

【図1】 イッテルビウムを含む希土類元素化合物のX線回折図。

【図2】 ストロンチウムを含む添加材化合物のX線回折図。

【図3】 ビスマスを含む添加材化合物のX線回折図。

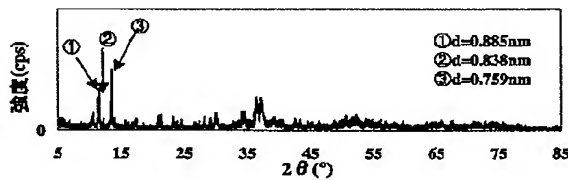
【図4】 イットリウムを含む添加材化合物のX線回折図。

【図5】 実施例における充電効率の評価試験結果を示す図。

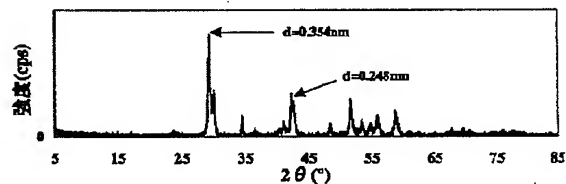
【図6】 実施例における放電リザーブ率の評価試験結果を示す図。

【図7】 実施例における高率放電特性の評価試験結果を示す図。

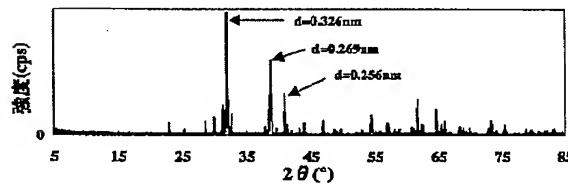
【図1】



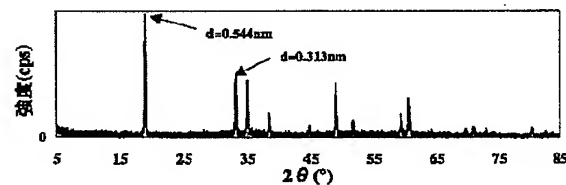
【図2】



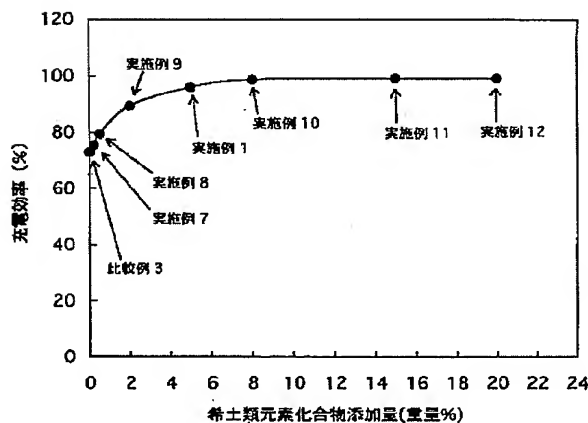
【図3】



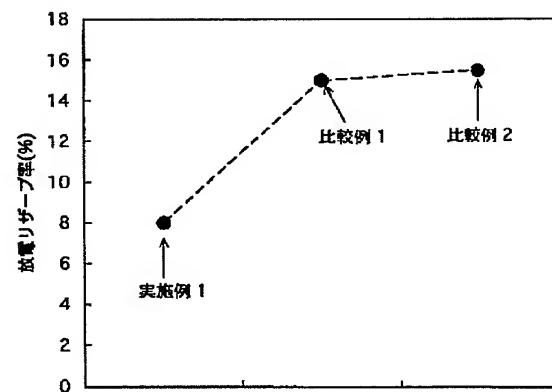
【図4】



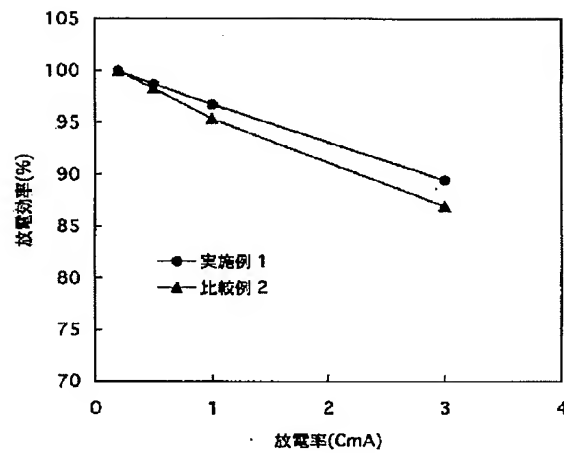
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 健吾
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 黒▲葛▼原 実
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 綿田 正治
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 押谷 政彦
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AC06 AD06 AE05
5H028 EE01 EE05 HH00 HH01 HH05
5H050 AA02 BA11 CA03 CB13 CB14
CB16 EA21 EA23 HA00 HA01
HA13